(19) 日本国特許庁 (IP)

00特許出願公開

(全 7 頁)

⑩公開特許公報(A)

昭58-36944

(g) Int. Cl.³
C 03 C 1/04
3/08
5/02

庁内整理番号 6674-4G 6674-4G 6674-4G 砂公開 昭和58年(1983)3月4日発明の数 2

審査請求 未請求

分乳白ガラス組成物

20特

⊘出

願 昭56-135842

顧 昭56(1981)8月28日

②発 明 者 石原政行

門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内

識別記号

29発 明 者 高橋久光 門真市大字門真1048番地松下衛

工株式会社内 の出 願 人 松下電工株式会社

門直市大字門直1048番地

理 人 弁理士 松本武彦

BEOKE

乳白ガラス組成物

1、 特許請求の範囲

(i) 水を除く組成の98モル%以上の組成が、 SiO₂ : 49~64モル%

> B₂O₂ : 3~12 ∈ x % RO₂ : 3~15 ∈ x % R'₂O : 24~20 0 = 6

ファ化物(F2 に検算して) : 3~ 7 モル 96

「但し、

RO: : TiO: および/または ZrO: R'zO: Li:O 単数、または Li:O に Na:O および/または E:O を加えたもの (Li:O)/(Na:O および/または E:O)/ 1

であるガラス組成物に、MeO。および/またはWO。 が、上配ガラス組成物100でルド対してMeO。およ び/またはWO。が0.3~3.0でルの割合となるように、低知されてなる乳白ガラス組成物。 ② 水を除く無成のきませた気以上の組成が

310₂ : 49~59 ± n % B₂O₃ : 5~12 ± n %

ROs : 8~15 en %
R':0 : 24~30 en %

ファ化物(『s K後祭して) : 3~ 7モル%

但し、

U20 : Li20単独、または Li20 K Na 20 および/または Li20 平和えたもの

(Li₁O) / (Na₂O # L U/# £ # E₁O) > 1

であるガラス組成物に、MaOg および/またはWOg が、上記ガラス組成物 100 eルド対してMaOg および/またはWOgが0.3~3.0 モル 割合となるように影かれてなる 昨時末の視器が1 項記載の場合が9.2 Machine Machin

♥ 水を除く組成の98~~%以上の級成が、

\$10₃ : 49~64 ± × % B₈O₃ : 3~12 ± × %

福福58-36944(2)

R'a

/8)

RO.

RO: : TiO: # 1 0/ 1 t H 2ro. R's O : Liso 単独、または Liso K NasO および/または KgO を加えたもの

(LizO) / (NagO # 2 0/# # # KgO) > 1 であるガラス祖成物に、MeO。および/またはWO。 E MgO . CaO , BaO , SrO B E U ZaO O da h h m H れたゆなくとも1種の酸化物とが、上記ガラスギ 成物100モルK対してMoOaおよび/またはWO。 が 0.3 ~ 3.0 モルの割合となり、 かっ MeO. CaO. BaO. SrO および ZnO の中から飛ばれた少なくと も 1 種の骸化物が 0.5~ 5.0 モルの割合となるよ うに、それぞれ私加されてなる乳白ガラス組成物。

水を除く組成の98モル%以上の組成が。 SiO. : 40~50 + + 94

в.О. 5~12 + * %

て、耐酸性の面でも使れていることが要求される ほうろう製品に通した乳白ガラス質被膜をつくり 得る乳白ガラス組成物に囲する。

従来、ほうろう用上数ガラス組成物としては、 鉄板自体の着色もしくはこの鉄板との物着性を実 める目的で形成される下動服(通常、グランドコ ートと呼ばれ、背~茶糖色をしている)の着色を 羅厳し、美感を向上させる自的で、乳白ガラス最 成物が用いられてきた。との乳白ガラス組成物に よつて下地の色を隠蔽し、所望のパステルカラー (白に近い明るい色)を与えていた。

しかし、従来の乳白ガラス(テタン乳白ガラス やアンチモン乳白ガラスが有名である)は、透明 ガラス組成物に比べ着しく耐熱水性が劣つていた。 しかも、これを繋付ける場合、高温健成が必要で もあつた。たとえば、組成的に TiOs を歩く含み ガラス中に TiO。結晶を折出させて乳白化を図る ようにしているチタン乳白ガラスは、繊酸力が高 く、かつ、耐酸性に優れてい ため、現在一番良 く用いられているが、耐熱水性の点からみると虫

RO. 8~15 + # W R'. 0

aL.

RO. : TIO: # 1 0 / # # # ZrO. R'.O: Li,O単独、またはLi,OにNa.O および/または 5:0 を加えたもの (LigO) / (NagO s & U/# た は EgO) > 1

であるガラス最成物に、MeOsおよび/またはWos とMgO, CaO, BaO, SrO お上び ZnO の由から 選 げ れた少なくとも1種の酸化物とが、上記ガラス組 成物100モルに対してMeO。および/またはWO。 が 9.3 ~ 2.0 モルの割合と立り、 かつ MrO . CaO . BaO, \$10 および ZaO の中から選ばれた少なくとも 1 星の酸化物が 9.5~ 5.0 モルの割合となるよう に、それぞれ影加されてなる特許競点の範囲係ら 項記載の乳白ガラス無威物。

ことに展示される福明は、耐能水体は何能と1.

分に糞足できる性能を有するとは言い得ない。細 成的に SbgOg を含み SbgOg 結晶によって乳白化を 図るようにしているアンチモン難は、耐酸性が弱 く、しから耐能水性の点でもチャン助上りポスト め、ほうろうパスなどには用いられず。彼財用な どに思つて用いられている。

ととに開示される発明は、このような事情に盛 みて、耐熱水性および耐酸性の多杯なまらガラス 組成物を提供することを第1の目的とし、併せて、 水性および耐酸性に優れているのみでなく低 悪で健康することをも可能とする乳白ガラス紙皮 物を提供することを目的とする。

この明確書では、上記の目的を建成するため、 以下に述べる二つの発明が購示される。いずれも、 水を除く組成の98モル%以上の組成が、

> 510g · BgOs ... RO, R', O 2~ 7 E & K

但し、

RO2 : TiO2 および/または ZrO2 R'2 O : Li2O 単独、または Li2O K Na2O および/または E2O を加えたもの

(LigO)/(NagO # 1 5/2 t # KgO) > 1

であるガラス組成物を得ガラスとし、第1の類別は、この母ガラスにMoOs および/またはWOs が、 ガガラス100 モルド切してMoOs および/または WOs が、 カガラス100 モルド切してMoOs および/または WOs が、3 ~ 3.0 モルの割合となるように、 都加 まれてなることを特徴とするのに対し、 第2 の類 別は、音ガラスに MoOs および/または WOs と MoO CAO、 BIO 、 510 および ZaO の中から 表現 はれた少な くとも1種の酸化物とが、この母ガラス100 モル ド対して MoOs および/または WOs が 3.3 ~ 3.0 モルの割合となり、かつ MgO、CAO、1810、510 払 たび ZaO の中から 選ばれた少なくとも1種の酸化 物が 0.5 ~ 3.0 モルの割合となるように、それぞ れ着加されてなることを特徴としている。これも 二つの乳白ガラスは成物はいずれも、配焦水性 11 14陽昭58-36944(3)

数化程度もより低くなっている。母ガラス組成において、 \$10g . BgOg および EOg . の組成比を特に 履び、水を除く組成の 9 8 モル%以上の組成比。

> \$10₁ : 49~59 en% B₂O₃ : 5~12 en%

RO₂ : 8~15 € A 9; R'₂O : 24~30 € A 9;

だ検揮して) : 3~ 7 モル%

(BL.

RO: : TiO: および/または ZrO:
R':O: Li:O 単独、または Li:O に Na:O
および/または K:O を加えたもの
(Li:O) / (Na:O および/または K:O) > 1

からなるようにした場合には、耐熱水性および耐 酸性に優れ、かつ、より一層の低温鏡紋が可能と なる。

上記二つの発明において、乳白ガラス 組成物を 構成している各成分の 組成比が上記のように限定 されている理由は、次のとおりである。

310aは、49モル外来義になると耐無水性および耐酸性が増しく悪くなる。他方、59モル外を は入ると軟化温度が少しずつ高くなる傾向が発展 れ、64モル外を組えるとついに温度の検索を したがって、510aは49~59モル外が望ましい。 350aは12モル外を組えると耐敏性および耐水 かかずしく悪化する。他方、5モル外来源にな ると検収温度が高くなる傾向がみられ、38モル

未満になるとついに 8 2 0~8 4 0 ℃では 中央 な

R'sOは LisO 単独物、または LisO K NagO およ び 1.0 のいずれか一方もしくは双方を加えてなる 最合物をあらわしている。 R'₂O は乳白ガラスの 故化温度を下げ、無能温率を上げるという効果が ある。ことに、これらる者のうち LigO の効果が すばらしく、 Na oO 中 KoO と思なり、耐酸性中耐量 水性を悪化させることなく乳白化させ、軟化温度 **を下げる。他折ほうろうに用いる場合。一般に無** 単本本は 9~11(×10°/℃)の住が領ましく。こ れ未摘もしくはこれを据えると象板との街着性が 悪くなる。 1、0の量が乳白ガラス銀成物の熟影薬 車をほぼ決定するため、この量は24~30モル %に異なる事がある。R'*O量が多いと軟化温度が 低くなるため低量機成が可能となるが、30モル %を組えると耐熱水性が著しく悪くなる。 他方、 24モル%未満では、袋成量度が上がるとともに、 執家課取が小さくなりすぎて密 佐が悪化する。 No. おとび/または Ko が加わった場合の、 C れに対するLigOの比、(LigO) / (NagO および/ または KaO)は 1 を組えている必要がある。

< # 8.

ファ化物は上記数化物をつくつている元素等が ファ化物となったものであり、Fa K 検算して3 モ ル 外来 霧 K なるとが 7 スの袋成品皮が上がり 計 動 木 性 も 影 く なる。 他 方、 7 モル %を超えると計 設 性 が 動く なる。

MeO: およびWO。 はいずれも、耐酸性を響しく 向上させる。その効果は世ガラス100年Aに対し て 0.3 キャ外の割合となったときからあらわれる。 しかし、3 キャ外を超えると軟化温度を響しく上 おさせるので割ける必要がある。

MgO、CaO、SrO、BaO および2mOは、耐無 数件を を少しばかり低下させる傾向がませる。 も、 がりを必め、 ののでは、 があるとでも も、 がりない。 ののでは、 ののでは も、 がりない。 ののでは のった。 ののでは ののでは、 ののでは ののでは、 ののでは ののでは、 ののでは ののでは、 ののでは の 刊師担56-3694(4) 曹書が超くなり開議である。軟化型皮を下げる いう効果は 3nO、2mD が大きく、製匠 GeO、3rO、 MgO、2mD がもつとも大きく、製T GeO、3rO、 MgO、2mD の限となる。耐酸性や耐熱水性を低下 させる効果は、2mD が大きく、MgO、3rO、GeO、 AnD がは低限料度でいずれたい。

組成制調を限定する理由は、本来、\$10g + B gOg + B gOg + E gog

つぎに、上記発明にかかる乳白ガラス組成物の 原材料について説明する。

これらの乳白ガラス組成物を帯較する成分の原材料としては、接致により前配成分の腰化物もしくはそれらの酸化物の原合物を生する解析的。

たは袋成により前配成分の数化物の一部をファル 物にするためのフツ葉を生ずる質材料であればメ んなものでもよい。例えば、無水ケイ酸,炭酸ナ トリウム。硫酸ナトリウム。塩化ナトリウム。ケ イ献ナトリウム。ホウ酸。ホウ酸ナトリウム。炭 放りチウム。数化ジルコニウム。酸化チタン。ケ イ酸ジルコニウム、フツ化ナトリウム、フツ化リ チウム・ケイファ化ナトリウム。故歌カリウム。 塩化カリウム・硝酸カリウム・酸化モリブデン。 敗化タングステン。酸化マダネシウム。提験カリ シウム、軟化ストロンテウム・ファ化カルシウム。 明放パリウム、亜鉛車、炭酸亜鉛等があげられる。 つぎに、上記発明にかかる乳白ガラス級政権の 製造方法について説明する。すなわち、これらの 乳白ガラス組成物はつぎのようにして製造される。 (1) 前述の原材 から適宜の原材料を遊び、そ れらを常温で、要すれば加熱して充分粉砕混合す る。もちろん粉砕毘合せずにガラス熔融を行わせ てもよい。

15 上記段合物を炉中で加熱焼成して熔融ガラ

ス化させる。

付 ガラス熔融の最終設施では、800~1300 でで1~4時間熔融させる。必要があれば途中で 機枠する。

何 なお、ガラス熔線に落して、要すれば射線 底を行つてもよい。例えば、炭酸ナトリウム。ホ ウ酸を用いた場合、まず常温で厚材料を完分に設 合反応50でで1~3時間反応5セクつ脳水する。 このようにして間形物を得る。つぎに3両十る。 つぎに付のガラス熔線を行うのである。このよう にすれば、ガラス熔線を行うのである。このよう にすれば、ガラス熔線時に見水、肌肉皮質がスが近 とんど配こらないためた、るっぱによりよるとば れなどが起こらないためた、るっぱまりよるとば れなどが起こらず安全かり搭着をである。

(特) 以上の他、原材料として水を含むものや、 数数板・アンセニウム板を用いた場合は、熔融す 前に上記付の前数成を行うのが好ましい。

(*) 辞職したガラスは水中に投じて魚冷するか、 厚い鉄板の上に放して冷却する。 (f) 得られたガラスはボットさル、抵動さん。

28mm 58-36944(F5)

らいかい機などで数粉砕する。 このようにして目 的とする乳白ガラス組成物が得られる。

つがに、このようにして舞られた乳白ガタナス組 成物を用物軟別する。すな医板わち、乾燥のいて説明する。すな医板のおち、乾燥のいて記録をいる。なな異なりた、乾燥がは 会は、ガタ次組版物を破裂に皮癬をは、大力をはない。 カースを破り、カースを受けない。 シメチャセルロース、ファビアゴルなどの凝如れば を取出、水系、下次ではなった。 を取出した水系、下次の面では使する。

なお、上紀の説明は、上紀発明にかかる乳白ガラス組成物を舞物教徒にコーテイングしてはうろう製品を製造する例について説明しているが、これらの乳白ガラス組成物は教板以外の他の対質のあたち、とはもちろんである。

以上のように、ことに翻示された発明にかかる 乳白ガラス根成物によれば、表面性能、物に耐能 水性の著しく優れた乳白ガラス質皮膜を形成しう るため、はうろうペス、最適異内閣のような新し く無水にさらされるはうろう製品用のフリフトとして最適である。そのうた、 \$10。が59 キルが 以下で、 \$10.1が5 キルが以上、 \$10.2 が59 キルが 以下と低いため、胃物酸板に微付けるようなとも に胃物酸板の施度形が殆ど配こらず、寸能物度の 高いほうろう製品を観道しうるのである。さらに、 これらの乳白がフス級収物は、有害物質および高 はな物質を含まないため、機性等の製剤が配こらず、実体である。

つぎに、実施例について比較例と併せて説明する。

第1 表のような配合により原材料配合を行つた。 つぎに、以上の原材料配合物を1300でに設立 した電気炉においてアルミナるつぼを用いて熔 した。そして約3時間滑投し、ついで水中に投入 したのきかし、ボフトミルで粉砕して、乳白が タス級成物を得た。得られた乳白ガラス組成物の 物性を可服品と対照して第2 表に示した。

に対して分数解および水を影加してスリップ化し、 薄物鉄板に塗鉄して同数に示す途域条件で模式し ガッ及に線を形成した。このようにしてはうろ うな名が編の性能は第2章のとよりであった。

(日 下 余 白)

福福558-36944(6)

2 1 2

122	傑 水	es at	C2 41.	C211 2m	典章	供贷力	炭段リ		T	T		-			# Di Di Gi	,_
租成协业	7102	ホクロ	チタン	コニウム	y-4	リウム	チウム	ファ化ソーダ	リテウム	リプテン	以化タン グステン	英ロッグ	炭 ひカルシウム	炭 貸 ストロンチウム	炭のス	물
C - 1	24.5	3. 6	1.4	4.2	5. 2	0	7.8	0	0.91	Lo	0	0	0	0	0	-
C - 2	24.5	3.6	1.4	4.2	5. 2	0	7.8	0	0.91	1.0	1.6	0	0	0	0	١.,
G - 3	23.6	3. 7	3. 2	4.9	1.0	0	9. 2	3. 5	0	0.5	0.8	0	0	0	0	Η,
G - 4	23.6	3. 7	3. 2	4.9	1.0	0	9. 2	3.5	0	0.5	0		0	0	0	
	21.5	3.6	2. 7	8. 4	0	2. 9	1 0.9	2.9	0	1.5	0	0	0	0	- 0	
C - 6	25.2	2. 7	2.6	4.0	0	8.0	6. 1	0	0.91	1.0	0	0	0	0	1.4	H
G - 1	21.5	3.6	2.7	8.4	3.0	2.9	7. 8	0	0.9 1	0.5	0	1.2	0	0		-
C- 8	21.5	3.6	2.7	8.4	3.0	2.9	7. 8	0	0.91	. 2.0	-	0	-	0	-	L
G - 9	23.6	3.7	3. 2	4.9	1.0	0	9. 2	3.5	0		0. 8	0	0	3.1	-	-
C - 1 0	23.6	3.7	3. 2	4.9	1.0	0	9. 2	3.5	0	0	0.8	. 0	- 0	0	-	Li
G - 1 1	23.6	3.7	3. 2	4.9	1.0	0	9. 2	3.5	0	0.5	0	0	1.1	0	-	0.5
G - 1 2	21.5	3. 6	2.7	8.4	0	2.9	1 0.9	2.9	0	0.5	0.8	0	0	•	- 0	1.1
G - 1 3	21.5	3. 6	2.7	8.4	0	2.9	1 0.9	2.9	0	1.0	•		1.4	•	0	
3-14	24.5	3.6	1.4	4.2	5. 2	0	7.8	0	0.91	0	0	0	0	-	0	
- 15	21.5	7. 1	1.4	4.2	9. 7	•	4.7	2.9	0	0	•	0	0	-	0	
-16	25.0	4.3	10.3	0	6.0	4.4	0	2.7	0	0	0	0	0	-	0	- 0
									-							`

03 2 0

- [\			#				戯	Ø	Ð	C3	往		殺威	级 件	#	•	ラス	Œ	皮		0	2	Ö	健	Ωŧ
1				组成员		多 强 1 Õ °		Ot	化 (°C	3 皮	G		ᅓ	但 皮 (T)	時間 (分)		Т	アルカ		_		$\overline{}$,			a
2	旋例	1	G-	1	1	0.:	3		4 7	0		0. 8	4	720	6	AA	T	AA		A	A	+	-	B		F
L	•	2	G-	2	1	0.5	5		4 7	0	(). 6	5	720	6	AA .	T	AA		A	A	+	_			
L	-	3	c-	3		9. 9	,		4 8	0	-	0.4	6	750	6	AA	T	AA		A	A	$^{+}$	_	_		
L	-	4	G-	4		9. 6	3	_ :	6 7	5	c). 7	1	750	6	AA		AA		^	Ā	1			,	
L	-	5	G -	5	1	0. 4	1	-	8 2	0	0	. 7	8	750	6	AA		AA		A	A	T	_		-	
L	-	6	G -	6	1	0. 2	-	_ 4	7	0	0	. 9	2	720	6	AA	Г	AA		A	A	1	_	_		
_	-	7	G-	7	1	0.6	╚	_	8	0	0	. 8	2	750	6	AA		A A		A	A	\top	_		-	
_	-	8	G-	8_	1	0. 5		_ <	7	0	1	. 3		720	6	AA	Г	AA		A	A			_	-	
_	-	9	C -	9	1	0. 3		-	7	5	1	. 1		720	6	· AA	Г	A A	T	A	A	T	_			-
_	• 1	10	G-	10	1	0. 2		_4	6	0	1	. 9		720	6	۸		A A	\neg	•	٨	1	_			
_	- 1	1	G-		1	0.5	4	_4	7	0	1.	. 4		720	6	AA	_	A A	1	A	A	1	_			
_		2	G -		1	0.5		4	7	0	2	. 1		720	6	A		A A	T	A	A				-	
_		3	G-		1	0. 7	1	4	7	•	1.	4		720	6	AA		AA	T	A	A	П		-	-	
H	校例	1	G-	1 4	1	0.4	4	4	6	5	1.	7 .	\Box	720	6	A	_	A A	1	A		Г				
_		2	G-	-	1	0.9	1	4	9	•	7.	8		750	6	С	_	AA		c		が地	ラスの色	貸皮が見	ほはえる	過明で
	-	3	G -	1 6		9. 0	ı	5	2 :	5	0.	7 2	١ ١	800	6	A A		AA	T	В	_	1	_	良	. 67	

18間間58-36944(フ)

なお、比較何多(ガラス組成物版 G - 1 6 のもの)は、よく知られているチタン乳白ガラスの代表的組成を用いて比較したものである。

第2表のガラス組成物の物性制定方法は以下の とおりである。

- (無影張率および軟化無度)

径約3 mm の静状ガラス組成物を試料とし、昇組成的20℃/minで整張を変位計により制定した。数化温度は、ガラスが能張から変形による

収職に変る点を記録紙から読み取つた。

(耐酸辣量)

32~60メアシュに数値を増えたガラス組成物粉末2000メモ100ccのピーカーに入れ、IN - 複数水溶板50ccとともにスターラにより高温 において15分間接押したのち、1G1ガラスフィ タフで吸引ろ通し、残渣を評量して下式により耐 軟紙費を実出した。

耐酸酸量= (1- 養養)×100(%)

etimes 3 30544(//)また、第2表のガラス質皮膜の表面試験は、つぎのような方法で行った。

(耐酸性)

10%複数水溶液を浸透させた3cm×5cm 角の が転3枚を重ねて試料の上に便含、時計量をかか せて1た分間放便面の侵食度をAA、A、B、C。 力を見して表面の侵食度をAA、A、B、C。 の5股性が低した。AAが侵食度が小さく最 まであり、Dが最悪である。

(耐アルカリ性)

10%水酸化ナトリウム水溶液を用い、操作および軽価は耐酸性と回機に行った。

(耐熱水性)

10 cm × 10 cm の試料を抑動水中に 300 時間 使渡したのち、外観の変化を AA、A、B、C、D の 5 股階で評価した。 A A が最良であり、 D が最悪 である。

(外報)

ほうろう製品のガラス質皮膜の状態を目視により飼べた。

手統補正書(自発)

1905 7年11月19日

特許庁長宮 殿

1. 事件の表示・

昭和56年特許翻第135842号

- 222-04

私日ガラス組成を
 3. 補正をする券

3. 保止をする4

事件との関係 特許出版人

住 所 大阪神門町大学覧 1048 墨始名 称 (583) 松下電工株式会社代表者 代表取締役 小 林 都

4.代理人

住 所 〒530 大阪市北区大神橋2丁目4番17年

氏名 (7348) 弁理士 松 本 伏 5. 補正の対象

明確實の発明の詳細な説明の標



6. 精正の内室

明細書第20頁第13行に「2000g」 とあるを「2000g」と訂正する。

(2) 明朝書第20頁第18行の式中、

「残 液 あるを 「残 液 と紅

正する.